

(11)Publication number : 06-011615
(43)Date of publication of application : 21.01.1994

(21)Application number : **04-075240** (71)Applicant : **KURARAY CO LTD**
(22)Date of filing : **26.02.1992** (72)Inventor : **HAZAMA KAZUHIKO**
KOIZUMI KAZUHIKO
MURAMATSU NORIYUKI
MURATA YOSHIFUMI

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} = \text{C} \quad \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$

1

**Japanese Unexamined Patent Publication
No. 11615/1994 (Tokukaihei 6-11615)**

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See also the attached English Abstract.

[0009] Furthermore, all the conventional acrylic-resin-made retardation films whose main ingredient is methyl methacrylate exhibited negative intrinsic birefringence (i.e. characteristic that the refraction index in the drawing direction is lowered), and none of them exhibited positive intrinsic birefringence (i.e. characteristic that the refraction index increases in the drawing direction due to a drawing process). However, the retardation film of the present invention, where R in the general formula [1] is, for example, hydrogen or methyl group, exhibited positive intrinsic birefringence, in spite of the fact that the retardation film is made of acrylic resin. Thus, a positive retardation film which is excellent in optical characteristics, solvent resistance, and heat resistance is made possible.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-11615

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 2 B 5/30

識別記号

庁内整理番号

9018-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-75240
(22)出願日 平成4年(1992)2月26日

(71)出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(72)発明者 間 和彦
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内
(72)発明者 小泉 和彦
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内
(72)発明者 村松 紀幸
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 位相差板

(57)【要約】

【構成】 グルタルイミド構造単位5～80モル%とメ
タクリル酸メチル単位95～20モル%とから構成され
るグルタルイミドアクリル樹脂からなることを特徴とす
る位相差板である。

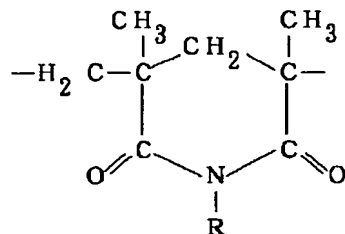
【効果】 本発明の位相差板は、白黒STN型液晶デ
ィプレイの補償用位相差板をはじめとする、良好な光学的
性質、耐熱性が求められる分野、また溶剤を使用する加
工の必要な用途等に好適である。また、光学的性質と耐
溶剤性に優れた、光路差光線入射角依存性のない位相差
板の製造に使用できる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で表されるグルタリイミド構造単位5～80モル%とメタクリル酸メチル単位*



(ただし、式〔1〕において、Rは水素、炭素数が1～8のアルキル基、炭素数が5～10のシクロアルキル基または炭素数が6～10のアリール基を表わす。)

【請求項2】 一般式〔1〕におけるRが水素またはメチル基であり、固有複屈折性が正である請求項1に記載の位相差板。

【発明の詳細な説明】

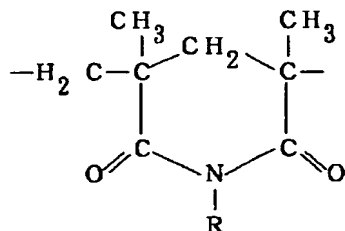
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、耐久性、耐熱性、耐溶剤性に優れた位相差基板に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック位相差板は最近の光学技術の発展に伴いその重要性を増しており、例えば白黒STN型液晶ディスプレイにおいて、液晶固有の複屈折にともなう着色を補償して無色化する補償用位相差板として使用されている。このような位相差板として、従来ポリカーボネートの異方性フィルムまたはシートが使用されていた。しかしながら、ポリカーボネート樹脂の位相差フィルムは、光学素子において特に重要な特性である透明性、耐光性などの光学的性質がいまひとつ劣り、また耐溶剤性に乏しく使用場面が制限される等の欠点があった。一方、透明性、耐光性、耐溶剤性に優れた位相差板としては、メタクリル酸メチルと他の単量体、例えばアクリル酸エステル、スチレン、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミドなどとの共重合樹脂であるいわゆるアクリル樹脂の位相差板が知られているが、耐熱性が低い問題があった。(特願平1-157094)

更に、入射角による光路差変化を改良した位相差板とし※



(ただし、式〔1〕において、Rは水素、炭素数が1～8のアルキル基、炭素数が5～10のシクロアルキル基または炭素数が6～10のアリール基を表わす。)

【0007】

【作用】本発明の位相差板は、透明性、耐光性に優れて

* 95～20モル%とから構成されるグルタリイミドアクリル樹脂からなることを特徴とする位相差板。

【化1】

〔1〕

※て、ポリカーボネート樹脂の位相差板に代表される固有複屈折値が正である位相差板と、負である位相差板を組合せた位相差板が提案されており(特願平1-159981)、この用途に、ポリカーボネート樹脂の位相差板の欠点を改良した正の固有複屈折性の位相差板が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記従来の問題点の解決にあり、すなわち透明性、耐光性、耐熱性、耐溶剤性に優れた位相差板の開発であり、更にこれらの性質を備えた正の固有複屈折性を有する位相差板の開発である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題の解決に関し鋭意検討した結果、グルタリイミド構造単位を有するある種の樹脂を一軸延伸あるいはアンバランス二軸延伸して作製した位相差板が、透明性、耐光性、耐溶剤性、耐熱性に優れていること、また正の固有複屈折性の位相差板も得られることを見出し本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明の目的は、下記一般式

〔1〕で表されるグルタリイミド構造単位5～80モル%とメタクリル酸メチル単位95～20モル%とから構成されるグルタリイミドアクリル樹脂からなることを特徴とする位相差板によって達成される。

【0006】

【化2】

〔1〕

いるのみならず、従来のアクリル系の位相差板、すなわちメタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルの共重合体である汎用のいわゆるアクリル樹脂、メタクリル酸メチルとスチレンの共重合樹脂、メタクリル酸メチルと無水マレイン酸あるいはN-置換マレイミドとスチレンの共

重合樹脂など、アクリル共重合樹脂系の位相差板と異なり、耐熱性に優れている。例えば、30分加熱時、光路差強度変化が0.5%以内に留る温度で比較した場合、従来のアクリル樹脂位相差板のなかで最も耐熱性の良好なものの1つである、メタクリル酸メチル単位76重量%、無水マレイン酸単位10重量%、スチレン単位14重量%からなるアクリル共重合樹脂の位相差板は110℃であるのに対し、Rが水素であり、グルタリイミド構造単位の含有量が25モル%の樹脂からなる本発明の位相差板では140℃にも達する。

【0008】更に本発明の位相差板は耐溶剤整位にも優れている。例えば、印刷インクに使用される酢酸ブチルおよびトルエンに対する耐性試験においてポリカーボネート樹脂の位相差板は白化するのに対し、本発明の位相差板に変化は認められず、例えば印刷の必要な用途に使用することができるなど多様な用途に対応できる。

【0009】また、従来のメタクリル酸メチルを主成分とするいわゆるアクリル樹脂の位相差板は全て負の固有複屈折性、すなわち延伸方向の屈折率が減少する性質を示し、正の固有複屈折性、すなわち延伸により延伸方向の屈折率が増大する性質を示す位相差板は得られていなかった。ところが、驚くべきことに例えば一般式[1]においてRが水素またはメチル基である本発明の位相差板は、アクリル系の樹脂の位相差板であるにもかかわらず正の固有複屈折性を示し、光学的性質、耐溶剤性、耐熱性に優れた正の位相差板が可能となった。

【0010】これを正の位相差板とし、負の位相差板として従来のメタクリル酸メチルの共重合体樹脂の位相差板を組合せることで、従来の正の位相差板としてポリカーボネートを使用したものの欠点を改良した、透明性、耐光性、耐溶剤性に優れた、光路差の入射角依存性の少ない位相差板が可能となった。更に、正の固有複屈折性は、必要に応じて、一般式[1]のRを変えることにより、負にすることができ、本発明の正の負の位相差板を組合せることで更に耐熱性にも優れた、光路差の入射角依存性の少ない位相差板が可能である。

【0011】本発明のフィルムまたはシートの基体樹脂であるグルタリイミドアクリル樹脂（以下、グルタリイミド樹脂と略記する）は、グルタリイミド構造単位とメタクリル酸メチル単位とからなることを必須とする。グルタリイミド構造のRは水素、炭素数が1～8のアルキル基、炭素数が5～10のシクロアルキル基または炭素数が6～10のアリール基であり、水素、メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が好ましいものとして挙げられ、特に水素、メチル基が好ましい。炭素数が多いと耐熱性が劣る。

【0012】グルタリイミド構造単位の含有量は5～80%、好ましくは10～75%であり、含有量が少ないと樹脂のTgが低下し、本発明の位相差板の耐熱性が達成できない。含有量が多すぎると、加工性が劣り、延伸

中に破断するなど位相差板の製造が困難となる。また樹脂の製法上、アミド構造等がポリマー鎖中に残存するようになり、成形中に着色するなど好ましくない。

【0013】メタクリル酸メチル単位は透明性、また耐光性等の本発明の位相差板の特長の達成に必要である。

【0014】本発明の効果を損わない範囲で他のメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなど他の単量体単位を含んでいてもよい。

【0015】グルタリイミド樹脂の分子量は6～15万（ポリスチレン換算）であることが好ましい。分子量が低いと機械的強度が不足し、大きすぎると延伸性など成形性が劣り、好ましくない。

【0016】グルタリイミド樹脂に、本発明の効果を損わない範囲で、可塑剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、および滑剤などの樹脂改質剤を添加、あるいは他の樹脂をブレンドすることができる。

【0017】グルタリイミド樹脂は、例えば、メタクリル酸メチルとN-置換メタクリルアミドあるいは／およびメタクリルアミドをメタノール中でラジカル重合し、得られた共重合体を、ナトリウムメトキシドの存在下環化することにより製造できる。具体的には、特開平2-153904号の方法が好ましい製造例として挙げられる。

【0018】本発明の位相差板は、グルタリイミド樹脂を例えば、押出成形により未延伸フィルムまたはシートを作製し、これを延伸することにより製造することができる。

【0019】要求される光路差強度、光路差の角度依存性に合せて、自由巾一軸延伸、一定巾一軸延伸、アンバランス二軸延伸の中から延伸方法は選択される。延伸温度は、樹脂のTgより10℃高い温度からTgより40℃高い温度の範囲が適当であり、低すぎると延伸が困難で、高すぎると光路差強度が低いものとなる。延伸倍率は1.05～3.5倍から選択され、特に1.2～2.5倍が好適である。小さすぎると光路差強度の制御が困難で、また大きすぎると破断しやすくなりまた光路差強度のムラも大きくなる。延伸速度は、通常100～5000%/分が使用される。一般に延伸終了後速やかに冷却される。

【0020】本発明の位相差板の光路差は、用途に合せて選択される。例えば、光路差微調整用は5～50nm、1/4入板は約150nm、液晶ディスプレイ位相差補償用途では150～700nmの範囲のものがよく使用される。

【0021】本発明の位相差板の厚みは、本質的に制限されるものではないが、製造上、また取扱性から10μm～1mm、特に20μm～500μmが好ましい。厚みが薄いと成形中破断しやすく、また厚みが薄すぎても、厚すぎても使用における取扱が厄介なものとなる。

【0022】尚、本発明においては254μm未満の厚み

のものをフィルム、254 μ 以上のものをシートと区別した。

【0023】以下に本発明の説明において用いた特性値の測定方法を示す。

【0024】・光路差測定法：偏光顕微鏡（日本光学工業（株）製、LABOPHOT-POL）を使用し常法に従い測定した。

・透明性：全光線透過率、ヘイズで評価。

【0025】ASTM D1003により測定した。

【0026】・耐熱性：所定温度に保たれた強制音風循環式恒温オープン内で30分間加熱し、光路差強度変化を測定した。

【0027】・分子量：GPC測定により、ポリスチレンの分子量標準品と比較し求めた（ポリスチレン換算）。

【0028】・耐溶剤性評価：印刷インクの溶剤として使用される酢酸ブチル、トルエンを選び、溶剤中に試片の一端を0.1～0.2秒浸漬後直ちにに取りだし、空气中に放置乾燥した。白化、その他変化の有無で評価した。

【0029】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

タグラフ式二軸延伸試験機（東洋精機（株）製）により、170℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度、1.75倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、401 μ の厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は439nmであった。

【0030】透明性は全光線透過率が93%、ヘイズが0.3%と良好であった。140℃で30分間加熱しても光路差は438nmとほとんど変化しなかった。酢酸ブチルおよびトルエンに対する耐溶剤性は白化その他の変化もなく良好であった。

【0031】また、歪検査器（東芝硝子（株）製、SV P-10-P型）の鋭敏色板法で延伸方向と色変化の関係をポリカーボネートの位相差板と比較したところ、正の固有複屈折性の位相差板であった。

比較例1

メタクリル酸メチル単位76重量%、無水マレイン酸単位10重量%、スチレン単位14重量%からなるアクリル共重合樹脂（分子量、12万）を250℃の押出温度でシリンダー径が20mmの押出機で押出成形し、約500 μ の未延伸シートを作製した。実施例1と同様にし、140℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度、1.5倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、332 μ の厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は138nmであった。110℃、30分間の加熱で137nmに変化し、120℃では124nmに低下した。

比較例2

ポリカーボネート樹脂（出光石油化学（株）製、A-2

500）を280℃の押出温度でシリンダー径が20mmの押出機で押出成形し、約700 μ の未延伸シートを作製した。これをバラタグラフ式二軸延伸試験機（東洋精機（株）製）により、180℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度、1.75倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、397 μ の厚みを位相差板を作製した。この位相差板の光路差は401nmであった。透明性は全光線透過率が90%、ヘイズが0.7%と劣った。また、酢酸ブチルおよびトルエンによる耐溶剤性試験で白化した。

実施例2

グルタリイミド環のRが水素で、グルタリイミド構造単位の含有量が15モル%、メタクリル酸メチル単位が85モル%であり、分子量が7.5万であるグルタリイミド樹脂（T_gが138℃）を275℃の押出温度でシリンダー径が20mmの押出機で押出成形し、約200 μ の未延伸シートを作製した。実施例1と同様にし、160℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度、1.75倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、117 μ の厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は148nmであった。透明性は全光線透過率が93%、ヘイズが0.1%と良好であった。酢酸ブチルおよびトルエンに対する耐溶剤性は白化その他の変化もなく良好であった。130℃で30分間加熱したが光路差は147nmとほとんど変化がなかった。

実施例3

グルタリイミド環のRがメチル基で、グルタリイミド構造単位の含有量が68モル%、メタクリル酸メチル単位が32モル%であり、分子量が9.5万であるグルタリイミド樹脂を280℃の押出温度でシリンダー径が20mmの押出機で押出成形し、約400 μ の未延伸シートを作製した。実施例1と同様にし、160℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度、1.5倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、266 μ の厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は245nmであった。透明性は全光線透過率が93%、ヘイズが0.3%と良好であった。酢酸ブチルおよびトルエンに対する耐溶剤性を白化その他の変化もなく良好であった。130℃で30分間加熱したが光路差は245nmと変化がなかった。

実施例4

実施例1に使用の樹脂から実施例1と同様の操作により約250 μ の厚みの未延伸シートを作製した。これを、170℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度2.0倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、127 μ の厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は181nmであった。透明性は全光線透過率が93%、ヘイズが0.3%と良好であった。140℃で30分間加熱しても光路差は180nmとほとんど変化しなかった。

【0032】また、歪検査器（東芝硝子（株）製、SV P-10-P型）の鋭敏色板法で延伸方向と色変化の関係をポリカーボネートの位相差板と比較したところ、正

の固有複屈折性の位相差板であった。

【0033】これを比較例1に使用したアクリル樹脂から140℃、2倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸により作製した厚みが198μで光路差が183nmの固有複屈折性の位相差板に延伸方向が直交するように接着し、光路差が363nmの積層位相差板を作製した。この積層位相差板は、光線の入射角度を本発明の位相差板の延伸方向側に垂直より45度傾けても光路差は357nmと光路差の角度依存性の少ないものであった。

【0034】一方、組合せに使用した位相差板を光線の入射角度を延伸方向側に垂直より45度傾けた場合、本発明の位相差板の光路差は181nmから134nm、また負のアクリル位相差板の光路差は183nmから137nmとなり光線の入射角度により光路差が変化するのであった。

【0035】組合せ位相差板の透明性は全光線透過率が91%、ヘイズが0.5%と良好であった。酢酸ブチルおよびトルエンに対する耐溶剤性は白化その他の変化もなく良好であった。

比較例3

ポリカーボネート樹脂〔出光石油化学(株)製、A-2500〕から180℃、2倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸により作製した厚みが180μで光路差が183nmのポリカーボネート位相差板と、実施例4で作製した光路差が183nmの固有複屈折性が負の位相差板とを、延伸方向が直交するように接着し、光路差が363nmの積層位相差板を作製した。この積層位相差板は、光線の入射角度をポリカーボネート位相差板の延伸方向側に垂直より45度傾けても光路差は348nmで光路差の角度依存性の少ないものであったが、透明性は全光線透過率が88%、ヘイズが0.9%と劣った。また、酢酸ブチルおよびトルエンによる耐溶剤性試験で白化した。

実施例5

実施例1に使用の樹脂から実施例1と同様の操作により約120μの厚みの未延伸シートを作製した。これを、170℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度、2. *

* 2倍の延伸倍率で自由巾一軸延伸し、74μの厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は142nmであった。140℃で30分間加熱しても光路差の変化は認められなかった。

実施例6

実施例1に使用の樹脂から実施例1と同様の操作により約500μの厚みの未延伸シートを作製した。これを、180℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度で、最初に1.1倍、次いで最初の延伸方向の直角方向に2.5倍の延伸倍率で逐次延伸を行ない、184μの厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は105nmであった。140℃で30分間加熱しても光路差の変化は認められなかった。

実施例7

グルタリミド環のRがフェニル基で、グルタリミド構造単位の含有量が15モル%、メタクリル酸メチル単位が85モル%であり、分子量が8万であるグルタリミド樹脂を285℃の押出温度でシリンダー径が20nmの押出機で押出成形し、約200μの未延伸シートを作製した。実施例1と同様にして、190℃の延伸温度、500%/分の延伸速度、1.3倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、164μの厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は43nmであった。140℃で30分間加熱したが光路差に変化は認められなかった。

【0036】

【発明の効果】グルタリミド構造単位とメタクリル酸メチル単位とかならなるグルタリミド樹脂の位相差板により、透明性、耐久性、耐熱性、耐溶剤性に優れた位相差板が可能となった。また、アクリル系の正の固有複屈折性の位相差板が可能となった。本発明の位相差板は、白黒STN型液晶ディスプレイの補償用位相差板をはじめとする、良好な光学的性質、耐熱性が求められる分野、また溶剤を使用する加工の必要な用途等に好適である。また、光学的性質と耐溶剤性に優れた、光路差の光線入射角度依存性のない位相差板の製造に使用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成5年4月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、耐久性、耐熱性、耐溶剤性に優れた位相差板に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】更に本発明の位相差板は耐溶剤性にも優れている。例えば、印刷インクに使用される酢酸ブチルおよびトルエンに対する耐性試験においてポリカーボネート樹脂の位相差板は白化するのに対し、本発明の位相差板に変化は認められず、例えば印刷の必要な用途に使用することができるなど多様な用途に対応できる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】本発明の位相差板の厚みは、本質的に制限されるものではないが、製造上、また取扱性から $10\mu\sim 1\text{mm}$ 、特に $20\mu\sim 500\mu$ が好ましい。厚みが薄いと成形中破断しやすく、また厚みが薄すぎても、厚すぎても使用における取扱が厄介なものとなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】・耐熱性：所定温度に保たれた強制温風循環式恒温オープン内で30分間加熱し、光路差強度変化を測定した。

【0029】

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。 *

*実施例1

グルタリイミド環のRが水素で、グルタリイミド構造単位の含有量が25モル%、メタクリル酸メチル単位が75モル%であり、分子量が9万であるグルタリイミド樹脂(T_gが150℃)を280℃の押出温度でシリンダー径が20mmの押出機で押出成形し、約700μの未延伸シートを作製した。これをバンタグラフ式二軸延伸試験機(東洋精機(株)製)により、170℃の延伸温度、1000%/分の延伸速度、1.75倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸し、401μの厚みの位相差板を作製した。この位相差板の光路差は439nmであった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】これを比較例1に使用したアクリル樹脂から140℃、2倍の延伸倍率で一定巾一軸延伸により作製した厚みが198μで光路差が183nmの負の固有複屈折性の位相差板に延伸方向が直交するように接着し、光路差が363nmの積層位相差板を作製した。この積層位相差板は、光線の入射角度を本発明の位相差板の延伸方向側に垂直より45度傾けても光路差は357nmと光路差の角度依存性の少ないものであった。

【手続補正書】

【提出日】平成5年7月26日

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

※

※【補正内容】

【0026】・耐熱性：所定温度に保たれた強制温風循環式恒温オープン内で30分間加熱し、光路差強度変化を測定した。

フロントページの続き

(72)発明者 村田 好史

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内